

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-278081  
(43)Date of publication of application : 27.09.2002

---

(51)Int.Cl. G03F 7/30  
G03F 7/00

(21)Application number : 2001-074080 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
(22)Date of filing : 15.03.2001 (72)Inventor : FURUKAWA AKIRA

---

## (54) METHOD FOR DEVELOPING NEGATIVE TYPE PHOTORESISTIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a developing method for giving a printing plate excellent in image quality, not causing surface stain in printing and excellent in printing resistance when a negative type photosensitive planographic printing plate is developed.

**SOLUTION:** When a negative type photosensitive planographic printing plate is developed with an alkaline developing solution, the method for developing a negative type photosensitive planographic printing plate using a specified developing apparatus is adopted. In the developing apparatus, a developing tank is an immersion type developing tank, in which a conveying member is present but a developing accelerating member which rubs the surface of the photosensitive planographic printing plate is not present, and a developing accelerating member which rubs the surface of the photosensitive planographic printing plate is disposed in a washing part subsequent to the developing tank.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-278081

(P2002-278081A)

(43)公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51)Int CL'

G 03 F 7/30  
7/00

識別記号

5 0 1  
5 0 3

F I

G 03 F 7/30  
7/00

テ-マコ-ト(参考)

5 0 1  
5 0 3

2

H 0 9 6

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願2001-74080(P2001-74080)

(22)出願日

平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 古川 彰

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

F ターム(参考) 2H096 AA00 AA07 BA01 GA08 GA17  
GA22 GA25

(54)【発明の名称】 ネガ型感光性平版印刷版の現像方法

(57)【要約】

【課題】ネガ型感光性平版印刷版を現像する場合において、画像品質に優れ、印刷時の地汚れの発生が無く、耐刷力に優れた印刷版を与えるための現像方法を提供すること。

【解決手段】ネガ型感光性平版印刷版をアルカリ性現像液を使用して現像する際に、現像槽が浸漬型現像槽であり、現像槽中には搬送用部材を備えるが該感光性平版印刷版表面を擦過する現像促進部材を有せず、現像槽に続く水洗部において該感光性平版印刷版表面を擦過する現像促進部材を設けた現像装置を用いることを特徴とするネガ型感光性平版印刷版の現像方法を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ネガ型感光性平版印刷版をアルカリ性現像液を使用して現像する際に、現像槽が浸漬型現像槽であり、現像槽中には搬送用部材を備えるが該感光性平版印刷版表面を擦過する現像促進部材を有せず、現像槽に続く水洗部において該感光性平版印刷版表面を擦過する現像促進部材を設けた現像装置を用いることを特徴とするネガ型感光性平版印刷版の現像方法。

【請求項2】 ネガ型感光性平版印刷版をアルカリ性現像液で満たした浸漬型現像槽を使用して現像する際に、該現像槽中において該ネガ型感光性平版印刷版の感光層が実質的に溶解することなく保持され、引き続く水洗部において現像促進部材を使用して現像することを特徴とするネガ型感光性平版印刷版の現像方法。

【請求項3】 請求項1または2に於いて、水洗部に設けた該現像促進部材が駆動ロールであるモルトンロールである現像装置を用いることを特徴とするネガ型感光性平版印刷版の現像方法。

【請求項4】 請求項1または2に於いて、水洗部に設けた該現像促進部材が駆動ロールであるブラシロールである現像装置を用いることを特徴とするネガ型感光性平版印刷版の現像方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は画像露光されたネガ型の感光性平版印刷版を現像する方法に関し、画質が良好で、耐刷力に優れた印刷版を与えるための現像方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来よりネガ型の感光性平版印刷版を現像する方法として少なくとも現像槽および水洗部を備えた自動現像装置を用いて現像を行う方法がとられているが、この場合現像槽に満たされた現像液に版材を浸漬し、かつ現像槽中に設けられたブラシロールあるいはモルトンロール等の現像促進部材を使用して現像槽中において感光層の未露光部を溶出する方法がとられているのが一般的である。

【0003】 ネガ型の感光性平版印刷版とは、例えばシアゾ樹脂、ケイ皮酸誘導体樹脂、アジド化合物等を利用した光硬化系感光性組成物を利用した印刷版であり、或いは高感度フォトポリマー系を利用した平版印刷版や、高出力(近)赤外線レーザーを利用する系として例えば特開平7-271029号公報に記載されるような近赤外吸収色素、ノボラック樹脂、レゾール樹脂および光酸発生剤からなる感光性平版印刷版等の例が挙げられる。

【0004】 上記のような種々のネガ型の感光性平版印刷版を現像する場合に問題となるのは、ネガ型の場合には画像部分が一般に架橋した被膜で形成され、未露光部を現像液で溶解除去する際に、現像液中でブラシあるいはモルトンロールで感光面を擦過することで非画像部の

残膜を効率よく除去することが行われるが、画像部においても現像液がある程度浸透していることから被膜の膨潤による画像部強度の低下が起こるため、ブラシあるいはモルトンロールで感光面を擦過すると画像部のはがれや傷が生じることがあり、微少な網点、細線等の再現性に問題を生じることがあった。こうした画像部の欠陥を防ぐためにブラシロールやモルトンロールの感光面への接触圧を弱める等の調整を行うと、今度は非画像部の残膜除去が不十分となり、印刷時の地汚れの原因となることがあった。

【0005】 さらには、現像後の画像部の皮膜強度が低下することにより、印刷時において画像部のはがれ等が生じるために耐刷力の低下が見られる場合がある。これは現像時に画像部においても現像液がある程度浸透するために皮膜強度が低下するためであり、現像液の浸透性を低下することである程度耐刷力は向上させることはできるが、反面、非画像部の残膜が起こりやすく印刷時の地汚れが発生する問題があった。

## 【0006】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明はネガ型感光性平版印刷版を現像する場合において、画像品質に優れ、印刷時の地汚れの発生が無く、耐刷力に優れた印刷版を与えるための現像方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、以下の発明によって基本的に達成された。

(1) ネガ型感光性平版印刷版をアルカリ性現像液を使用して現像する際に、現像槽が浸漬型現像槽であり、現像槽中には搬送用部材を備えるが該感光性平版印刷版表面を擦過する現像促進部材を有せず、現像槽に続く水洗部において該感光性平版印刷版表面を擦過する現像促進部材を設けた現像装置を用いることを特徴とするネガ型感光性平版印刷版の現像方法。

(2) ネガ型感光性平版印刷版をアルカリ性現像液で満たした浸漬型現像槽を使用して現像する際に、該現像槽中において該ネガ型感光性平版印刷版の感光層が実質的に溶解することなく保持され、引き続く水洗部において現像促進部材を使用して現像することを特徴とするネガ型感光性平版印刷版の現像方法。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明における現像槽とは後述するアルカリ性現像液を満たす槽であり、画像露光した感光性平版印刷版がこのアルカリ性現像液に浸漬されるための槽を意味する。上記の方法(1)においては、現像槽中において版材の表面を機械的な力による擦過を全く行わないため、現像槽中の画像へのダメージが最小限に留められることが特徴である。使用する現像液が版材の感光層を十分に溶解させる溶解能を有する場合、或いは感光層の種々のアルカリ性現像液に対する溶解性が十分に高い場合には、現像槽に版材が浸漬された時点で非

画像部の溶出除去が始まり、現像槽中で実質的に溶出が完了する場合がある。このような場合においても例えば残膜残りを防止し、或いは網詰まりや抜き文字等を良好に再現するためには、従来技術では現像槽中にモルトンロールやブラシロールを設置し、現像槽中の版材表面の擦過を行っていた。このことで従来技術では後述する種々の感光層（高感度フォトポリマー系等のように感光層表面が比較的柔らかい場合等）に傷が発生し、部分的な画像欠損等の問題がしばしば生じていた。本発明の方法（1）によれば、現像槽中で非画像部の溶出除去が行われる場合においても、より完全に残膜残りを防止し、或いは網詰まりや抜き文字等を良好に再現するために、現像槽に続く水洗部において版材表面を擦過する現像促進部材を設けた現像装置を用いることが有効であることを見出したものである。

【0009】本発明の方法（1）に関して、もう一つの場合として、用いるアルカリ性現像液が版材表面の感光層を溶解する能力が低い場合であり、或いは版材の感光層が疎水性が高く、通常のアルカリ性現像液を用いても非画像部の溶解除去が現像液中では進行しにくいような場合であり、特にネガ型の感光性平版印刷版においてしばしばこのような場合があり、さらには近赤外吸収色素等を含むような感光性平版印刷版の現像処理にあたっては顕著となる場合である。このような場合において、従来技術では現像槽中において現像の進行を促進するため現像促進部材としてモルトンロールやブラシロールを設置し、版材表面を強制的に擦過することで非画像部の溶出を行っていたが、画像部への傷の発生や画像部の欠損がより顕著になる場合が多く、特に微小網点の再現においては、網点部分の形状が部分的に削られることで非常に不均一な画質を与える等の問題が発生していた。本発明の方法（1）においては、上記のような現像液中での非画像部の溶出が起りにくく、現像促進部材の助け無しでは現像が進行しない場合においても、むしろ現像促進部材を現像槽中に設けることを行わず、現像槽中の非画像部の除去を促進せずに、引き続く水洗部において初めて現像促進部材による非画像部の溶出除去を行うことで画像欠陥の発生を防止出来ると共に、印刷版として供した場合において残膜残りもなく非画像部は十分に親水化されていることから地汚れの無い良好な印刷版が提供されることを見出したものであり、さらにはアルカリ性現像液中における画像部分へのダメージが最小限に留められるために耐刷力に優れた印刷版を与えることを見出したものである。

【0010】従来技術では現像槽においてブラシロールやモルトンロールなどの現像促進部材による表面擦過が行われてきたが、ネガ型の感光性平版印刷版をこうした方法で現像を行った場合には、アルカリ性現像液で膨潤した状態で画像部表面が擦過されたため画像部に傷が発生したり、細線や微小網点等が欠落するなどの問題が発

生した。本発明では、アルカリ性現像液に接触した状態では感光層の表面擦過を行わないことから上記のような問題が回避出来ることが特徴であるが、これだけでは非画像部の残膜除去が不十分である場合があるため、さらに水洗部において感光層の表面擦過を行うことで残膜除去が完全に行われることを見出したものである。即ち、水洗部に搬送された版材はアルカリ性現像液中ではなく水中において表面擦過が行われるため、画像部において浸透したアルカリ性現像液は既に水により希釈された状態にあるためブラシロールやモルトンロール等の現像促進部材を使用して表面擦過を行っても傷の発生が無く、細線や微小網点等が欠落することも回避される訳である。また、水洗部において上記の現像促進部材を使用して表面擦過を行うことで非画像部の残膜除去が十分に行われるため印刷時の地汚れの発生も有効に防止できることが特徴である。さらには、水洗部において現像促進部材により画像部に浸透したアルカリ性現像液の希釈除去が促進されるため、画像部の膨潤状態からの回復が行われ、水により不溶化した強固な画像膜が形成されるため耐刷力が優れ、またインキ着肉性においても良好な平版印刷版が作成されることが特徴である。

【0011】本発明の実施形態の一つである上記の方法（1）において現像槽中において非画像部が溶出除去される場合についてさらに説明する。この場合においては、使用するアルカリ性現像液により感光層の非画像部が溶解する場合であるが、非画像部の支持体表面がアルカリ性現像液に（少なくとも部分的に）直接接触することから非画像部の現像液による親水化作用が進行するため印刷時の地汚れ防止には好ましい。反面、現像液中に感光層成分が溶出することにより、多数版処理を行った場合に現像液に溶け出した感光層成分の蓄積によるスラッジの発生や搬送ロールの汚れ、現像液特性の変化等の好ましくない影響が出る場合がある。これを回避するための一手段としては、処理版数に応じて現像液の補充を十分に行う方法がとられるが、現像廃液の量が増える等の好ましくない場合もある。

【0012】本発明の実施形態の一つである上記の方法（1）において、現像槽においては非画像部の溶出除去が行われずに、引き続く水洗部において初めて非画像部の溶出除去が行われる場合についてさらに説明する。この場合には上記のような現像液中に感光層成分が溶出するため引き起こされる現像液特性の変化や補充液量の増加等の問題は回避され、長期間にわたり多数版の処理が安定して行えることから極めて好ましい。現像槽に満たされたアルカリ性現像液に版材が浸漬されることから、非画像部においてアルカリ現像液は十分に浸透されるため非画像部の親水化効果も先の場合と同等に現れるが、さらに水洗部において現像促進部材により非画像部の残膜除去が行われる際に十分に非画像部表面が親水化された状態で露出されることが特徴である。

【0013】本発明の実施形態のもう一つの方法である前記(2)の方法について説明する。この場合は感光性平版印刷版上の感光層のアルカリ性現像液に対する溶解性が高い場合においても、現像液の溶解能力を低下させた現像液を使用する手段や、或いは現像液温度を低下させる手段や現像槽浸漬時間を短縮する等の種々の手段を用いて現像槽中において版材上の感光層の溶出除去を行わない方法であることが特徴である。さらには、この場合においては、現像槽中には現像促進部材を設けないことが好ましいが、画像部表面に傷を発生せず、かつ実質的に非画像部の溶出が生じない場合においては、モルトンロールやブラシロールなどが設置されていても構わない。

【0014】上記の場合には現像液中に感光層成分が溶出するために引き起こされる現像液特性の変化や補充液量の増加等の問題は回避され、長期間にわたり多数版の処理が安定して行えることから極めて好ましい。現像槽に満たされたアルカリ性現像液に版材が浸漬されることから、非画像部においてアルカリ現像液は十分に浸透されるため非画像部の親水化効果も先の場合と同等に現れるが、さらに水洗部において現像促進部材により非画像部の残膜除去が行われる際に十分に非画像部表面が親水化された状態で露出されることが特徴である。特に、感光層のアルカリ現像性が良好で、従来技術では現像槽中において非画像部の溶出除去を行っていた場合と比較して、画像部へのダメージが少ないとから、画質がより向上し、インキ乗りや耐刷力の点において大きく改善された印刷版を与えることが出来ることから極めて好ましく使用できる方法である。

【0015】本発明において、現像槽に続く水洗部とは、版材表面にシャワー等を利用して水洗水を供給する場合や、あるいは水洗槽を設けて版材を浸漬することで水洗する方法等いずれの方法でも好ましく実施できる。さらに、水洗部に続き、版面保護のためのガム液と称されるアラビアガム等を含む液を塗布する工程並びに乾燥工程を設けることも好ましく行われる。

【0016】本発明において水洗部に設けられる現像促進部材としては、モルトンロールやブラシロールが好ましく使用される。モルトンロールとしてはレーヨン、ポリプロピレン、ビニロン等の繊維を編み上げて形成したモルトン布を、ニトリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ポリウレタン等のゴムロールに巻いた形のロールが好ましく使用される。この場合のモルトンの表面は出来るだけ均質に繊維層が形成されていることが好ましく、毛羽立ちを抑える等の方法をとることで感光層表面を均一に擦過することが好ましい。さらには、モルトンロールは駆動ロールとして、搬送される版材の搬送速度に対して同期することなく、搬送方向と同方向或いは逆方向に回転させることで非画像部の残膜を効果的に除去することが好ましく行われる。駆動ロールが搬送方

向と同方向に回転する場合においては、駆動ロール表面と搬送される版材表面の相対速度は同一ではなく駆動ロール表面の相対速度を速くすることで表面擦過の効果が現れるために好ましい。また、駆動ロールの回転方向が搬送方向と逆である場合においても表面が有効に擦過されるために好ましい。

【0017】本発明に於ける水洗部に設けられる現像促進部材のもう一つの好ましい例としてのブラシロールに  
10 関しては、ナイロン、ポリプロピレン等のブラシ線材を用いたブラシロールが好ましく、植え込みロールブラシおよびチャンネルロールブラシ等が好ましく使用される。この場合においてもブラシロールは駆動装置により駆動される駆動ロールであることが好ましく、版材の搬送方向に対して同方向あるいは逆方向に回転され、表面を擦過することが好ましい。

【0018】本発明において版材の搬送に關わる搬送用部材とは搬送用ロールとしての駆動ロールおよび非駆動ロール等が挙げられ、駆動ロールは駆動装置により版材を搬送するために用いられるゴムロール等を指し、回転速度は版材の搬送速度と同一であって表面を擦過することは無い。非駆動ロールは版材が搬送される際の支点、屈曲点の作用を有し、いわゆるガイドロールを意味する。

【0019】本発明に關わるアルカリ性現像液とは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機アルカリや、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン類や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの水酸化アンモニウム化合物などを含む液が好ましく、特に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムとケイ酸カリウムを含む水溶液が好ましく使用される。さらには、アルカリ現像液中に各種界面活性剤としてアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系、フッ素系などの界面活性剤を添加することも好ましく行われる。また、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール等のアルコール系有機溶剤を添加することも好ましく行われる。

【0020】本発明による現像方法を使用して効果のある感光性平版印刷版とはネガ型の感光性平版印刷版であり、例えばジアゾ樹脂、ケイ皮酸誘導体樹脂、アジド化合物等を利用した光硬化系感光性組成物を利用した印刷版であり、或いは高感度フォトポリマー系を利用した平版印刷版や、高出力(近)赤外線レーザーを利用する系として例えば特開平7-271029号公報に記載されるような近赤外吸収色素、ノボラック樹脂、レゾール樹脂および光酸発生剤からなる感光性平版印刷版等の例が

# BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開2002-278081

7

8

挙げられる。これらの内特に高感度フォトポリマーを利用した系や近赤外感光系などを利用した場合には感光層が比較的柔らかい場合があり、従来技術では画像部に傷が入りやすい場合があったが、本発明による現像方法ではこうした画像部への傷が有効に防止できるため特に好ましく使用することが出来る。

【0021】本発明を実施するにあたって好ましい感光性平版印刷版についてさらに説明する。本発明はネガ型の感光性平版印刷版の現像において特に有効であるが、場合によっては従来からの公知のポジ型の感光性平版印刷版の現像に適用することも可能である。ネガ型の感光性平版印刷版については、基本的に光重合開始剤および不飽和二重結合を有する化合物からなる感光層を設けた感光性平版印刷版について好ましく適用することが出来る。光重合開始剤の例としては (a) 芳香族ケトン類、(b) 芳香族オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) ヘキサアリールビミダゾール化合物、(e) ケトオキシムエステル化合物、(f) アジニウム化合物、(g) 活性エステル化合物、(h) メタロセン化合物、(i) トリハロアルキル置換化合物および (j) 有機ホウ素化合物等が挙げられるが、これらの内で特に (b)、(h)、(i) および (j) に属する光重合開始剤を用いた系が好ましく、特にレーザー走査型露光方法により露光された版材を現像する際に本発明の効果が最も有効に発揮される。即ち、高感度なネガ型の感光性平版印刷版をレーザー走査露光により潜像を形成しこれを現像する場合において露光部と未露光部の間の現像液に対する溶解性の差が小さく微小網点や細線の再現が従来技術では困難であった場合においても本発明の方法により画質に優れ高耐刷力の印刷版を与えることが可能であることから極めて好ましく適用することが出来る。

【0022】本発明の現像方法を適用するに好ましい感光性平版印刷版の感光層を構成するもう一つの好ましい要素として不飽和二重結合を有する化合物が挙げられる。好ましい例としては、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールグリセロールトリアクリレート、グリセロールエポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリト

## <感光性塗工液>

### 重合体 (下記化1)

### 光ラジカル発生剤 (下記化2)

### 重合性化合物 (下記化3)

### 増感色素 (下記化4)

### 10% フタロシアニン分散液 (着色用)

### ジオキサン

ールテトラアクリレート等の多官能アクリル系モノマーが挙げられる。或いは、上記の重合性化合物に代えてラジカル重合性を有するオリゴマーも好ましく使用され、アクリロイル基、メタクリロイル基を導入した各種オリゴマーとしてポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート等も同様に好ましく用いられる。或いは上記のような各種アクリレート系化合物以外にも、スチレン系二重結合を有する化合物も好ましく用いられ、例えば下記実施例1中、化3で示す化合物のように各種多官能性フェノール類、チオール類等にクロロメチルスチレンを付加することで合成される多官能性スチレン誘導体等が好ましく使用される。

【0023】上記のような不飽和二重結合を有する化合物を感光層中に導入して感光性平版印刷版を作成した場合に、感光層の強度が比較的弱く、現像槽中での現像促進部材による擦過による悪影響がしばしば見られたが、本発明の方法を使用することで上述したように数々の利点が発揮され極めて好ましく利用することが出来る。

【0024】本発明の方法を実施するに好ましい感光性平版印刷版の感光層を形成する他の要素としてアルカリ性現像液に可溶性を有する重合体が挙げられる。例えばフェノール樹脂、ポリヒドロキシスチレン等の芳香族環を有する重合体や、各種 (メタ) アクリル酸エステルと (メタ) アクリル酸等の共重合体等のようにフェノール性水酸基やカルボキシル基等のアルカリ可溶性基を導入した重合体が好ましく使用できる。さらには下記実施例1中、化1で示す重合体のような重合体側鎖に不飽和二重結合を導入した重合体を使用することでレーザー走査露光用等高感度であることが要求される場合において好ましく用いることが出来る。

### 【0025】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の効果を更に説明する。

#### (実施例1)

(ネガ型感光性平版印刷版の作成) 厚みが0.24mmである砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板を使用して、この上に下記の処方で示される感光性塗工液を乾燥厚みが2ミクロンになるようロールコーティングにより塗布を行い、多数枚の感光性平版印刷版を作成した。感光性平版印刷版材料のサイズは670mm×530mmの大きさに裁断して使用した。

10重量部

2重量部

3重量部

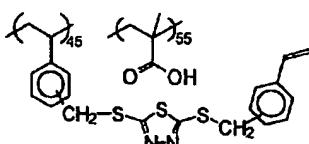
0.5重量部

5重量部

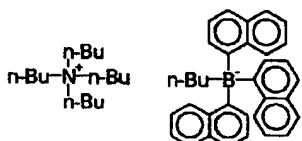
70重量部

9

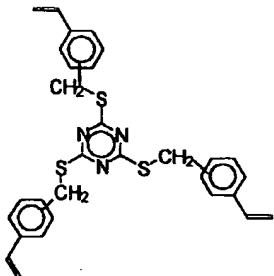
シクロヘキサン  
【0026】  
【化1】



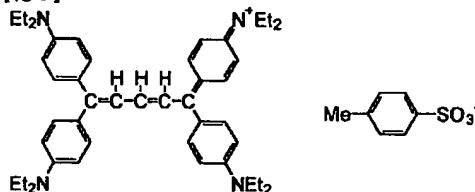
【0027】  
【化2】



【0028】  
【化3】



【0029】  
【化4】



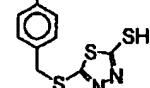
#### 【0030】合成例1 (化1の重合体の合成例)

ビスマチオール (2, 5-ジメルカブト-1, 3-4-チアジアゾール) 150 g を 600 ml のメタノール中に懸濁させ、冷却しながらトリエチルアミン 101 g を徐々に添加し、均一な溶液を得た。室温下に保ちながら p-クロロメチルスチレン (セイミケミカル製、CMS-14) を 10 分に亘り滴下し、さらに 3 時間攪拌を続けた。反応生成物が次第に析出し、攪拌後に氷浴に移し内温を 10 °C まで冷却した後、吸引濾過により生成物を分離した。メタノールにより洗浄を行い、真空乾燥器内で 1 昼夜乾燥することで収率 75 % で化5に示す化合物を得た。

【0031】  
【化5】

10

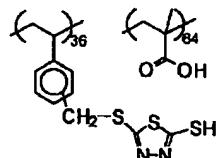
20 重量部



【0032】化5のモノマー 40 g を攪拌機、窒素導入管、温度計、還流冷却管を備えた 1 リッター 4 ツロフラスコ内にとり、メタクリル酸 70 g およびエタノール 200 ml、蒸留水 50 ml を加え、攪拌しながら水浴上でトリエチルアミン 110 g を添加した。窒素雰囲気下で内温を 70 °C になるよう加熱し、この温度でアソビスイソブチロニトリル (AIBN) を 1 g 添加し、重合を開始した。6 時間加熱攪拌を行い、その後重合系を室温まで冷却した。一部 (を取り出し、希塩酸を加えて pH を 3 程度に調整し、これを水中にあけることで化6に示す構造のポリマーを得た。

#### 【0033】 【化6】

20



【0034】上記の一部を取り出した残りの重合体溶液中に 1, 4-ジオキサン 100 g および p-クロロメチルスチレンを 23 g 加え、室温で更に 15 時間攪拌を続けた。その後、濃塩酸 (3.5 ~ 3.7 % 水溶液) 85 g を加え、系の pH が 4 以下になったことを確認後、3 リッターの蒸留水中に全体を移した。析出した重合体を濾過により分離し、蒸留水にて洗浄を繰り返した後、真空乾燥器内で 1 昼夜乾燥した。収率 90 % で目的とする重合体を得た。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定により重量平均分子量 9 万 (ポリスチレン換算) の重合体であり、さらにプロトン NMR による解析により重合体化1の構造を支持するものであった。

【0035】合成例2 (化2の合成例)  
チオシアヌル酸 89 g をメタノール 1.5 リッターに懸濁し、冷却しながら水酸化カリウム 84 g を溶解した 30 % 水溶液を徐々に加え、均一な溶液を得た。これに、室温下で p-クロロメチルスチレン 230 g を内温が 40 °C を越えないよう徐々に滴下した。添加後まもなく生成物が析出してくるが攪拌を続け、3 時間攪拌を行った後に吸引濾過により生成物を分離した。メタノールにより洗浄を行い、真空乾燥器内で 1 昼夜乾燥を行った後、90 % の収率で化2で示される化合物を得た。

【0036】先の方法で作成した感光性平版印刷版を大日本スクリーン製造(株)製プレートセッター P T-R 4000 を用いて、ドラム回転速度 1000 rpm、解

像度2400 dpi、版面露光エネルギー150mJ/cm<sup>2</sup>の条件で画像面積が20%の条件でテスト画像の露光を行った。露光後の版材を下記処方の現像液を使用して、以下の条件で現像処理を行った。

【0037】現像液中成分として、ケイ酸カリウム水溶液は多摩化学工業(株)製のケイ酸カリウム水溶液を使用したが、これに含まれるSiO<sub>2</sub>は20%であり、併せてKOHが10%含まれるものを使用した。このケイ

## 現像液(A) 処方

水酸化カリウム

ケイ酸カリウム (SiO<sub>2</sub>として)

ポリエチレングリコールモノステアリルエーテル

水

酸カリウム水溶液に更にKOHを添加することで下記に示されるような各々の比率になるように調整を行った

(SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O=1.2)。さらに界面活性剤としてポリエチレングリコール(付加モル数=5)モノステアレートを0.1%になるよう加え、トータルの液量が100リッターになるようイオン交換水を加えて現像液を作成した。

## 【0038】

1. 2重量部

1. 8重量部

0. 1重量部

9. 6. 9重量部

【0039】本発明の現像方法を実施するための自動現像装置として三菱製紙(株)製P-a880を使用して上記の版材を現像処理した。P-a880は現像槽入り口および出口に搬送用駆動ロールがそれぞれ配置され、現像槽中央部最下点に非駆動ロールであるガイド用ロールが設置されており、版材表面を擦過する機構は一切設けられていない。現像槽に続く水洗部において、入り口および出口に搬送用駆動ロールが配置され、中央部に駆動ロールであるモルトンロールが設置されている。このモルトンロールは搬送方向に対して同方向に版材との相対速度が5倍になるように回転させ、表面を擦過するよう調整を行った。この水洗部において水洗水の供給装置として入り口側駆動ロールとモルトンロールの間および出口側駆動ロールとモルトンロールの間にそれぞれシャワー機構を設け版材表面に水洗水を供給するように設計された。尚、P-a880においては水洗部に続きさらに第二水洗部が設けられているが、本発明の実施例を遂行するためにこの第二水洗部は使用しなかった。P-a880における最終処理部にはガム液を供給するための機構が設けられており、ガム液として(株)日研化学研究所製日研ウルトラPSガムを水で1対1に希釈した液を使用した。

【0040】現像槽中には現像液(A)を1.8リットル投入し、補充液として現像液(A)を1版当たり30m

lを補充した。水洗水およびガム液は自動現像装置外部に設置したタンクから循環する形で供給を行った。現像液中浸漬条件は液温30°Cで浸漬時間は15秒に設定した。先に作成した露光済みの多数枚の感光性平版印刷版を一日当たり平均50版を処理した。処理を行っていく際に、現像液の状態(着色の程度および懸濁物、スラッジの発生の有無)を観察した。下記表1中に示すように、現像液は初期には無色透明であったが、500版程度以降の処理でやや着色が認められたものの懸濁物やスラッジの発生は認められなかった。

【0041】上記の処理を行った版材を以下の条件で印刷評価を行った。印刷機はRybobi-560を使用し、印刷インキは大日本インキ(株)製Fグロス墨Bを使用し、湿し水は市販の湿し水を希釈して使用した。印刷評価項目として刷り始めからの紙へ転写するインキ濃度が十分でかつ安定化するまでの刷り枚数を以てインキ乗りとし、この枚数が少ないほど良好と評価した。また耐刷性についてはテスト画像中の微小網点および細線が欠落し始めるまでの刷り枚数を以て評価を行った。また、地汚れの有無は印刷物上の地汚れの有無を以て目視判定を行った。処理を継続して行った場合の印刷評価結果を表1に併せて示した。

## 【0042】

## 【表1】

処理日	処理版数 (累計)	現像液の状態	インキ乗り	耐刷性	地汚れ
1日	50	透明清澄	5枚	20万枚以上	無し
10日	500	やや着色透明	5枚	20万枚以上	無し
20日	1000	同上	5枚	20万枚以上	無し
30日	1500	同上	5枚	20万枚以上	無し
40日	2000	同上	6枚	20万枚以上	無し
50日	2500	同上	5枚	20万枚以上	無し

【0043】更に上記の評価に加えて、各処理日において現像された印刷版の画像品質を評価した。評価項目は133線網点の再現レンジとして1%から99%の範囲の網点が版材上で再現されているかの確認と、20ミク

ロン細線が均質に再現されているかの確認および画像上の傷の有無、非画像部の残膜残りの有無を目視判定した。結果を表2に示したが、ランニング試験を通して良好な画質の版材が安定して得られた。

【0044】

【表2】

処理日	処理版数 (累計)	網再現レンジ	細線の状態	傷	残膜残り
1日	50	1~99%	均一	無し	無し
10日	500	同上	同上	無し	無し
20日	1000	同上	同上	無し	無し
30日	1500	同上	同上	無し	無し
40日	2000	同上	同上	無し	無し
50日	2500	同上	同上	無し	無し

【0045】比較例1

上記実施例1で作成したネガ型感光性平版印刷版を使用し、同様に露光した版材を使用して自動現像装置として大日本スクリーン製造(株)製PD-912-Mを使用して現像を行った。尚、現像液は実施例1で作成した現像液(A)を使用した。このPD-912-Mにおいて現像槽中に駆動ロールであるモルトンロールが設置され、現像液中で版材表面が擦過される機構を有している。駆動ロールであるモルトンロールの回転方向は搬送方向と同一で、版材の搬送速度に対して約2倍の相対速度で回転することで表面の擦過を行った。

【0046】現像槽中には現像液(A)を18リットル投入し、補充液は現像液(A)が1版当たり30m<sup>1</sup>補充するよう設定した。ガム液は実施例1と同様に使用した。現像液中浸漬条件は液温30℃で浸漬時間は15秒に設定した。実施例1と全く同様にしてランニング試験を開始したが、初日の状態で現像不良のため非画像部の溶出が不完全で、モルトンロールが表面を擦過した際の筋上のムラが版面上に発生したため試験を中止した。

【0047】比較例2

前記実施例1で作成したネガ型感光性平版印刷版を使用し、同様に露光した版材を使用して自動現像装置として富士写真フィルム(株)製PS-900Vを使用して現像を行った。尚、現像液は実施例1で作成した現像液

(A)を使用した。このPS-900Vにおいて現像槽中に駆動ロールであるブラシロールが設置され、現像液中で版材表面が擦過される機構を有している。駆動ロールであるブラシロールの回転方向は搬送方向と同一で、版材の搬送速度に対して約4倍の相対速度で回転することで表面の擦過を行った。

【0048】現像槽中には現像液(A)を18リットル投入し、補充液は現像液(A)が1版当たり30m<sup>1</sup>補充するよう設定した。ガム液は実施例1と同様に使用した。現像液中浸漬条件は液温30℃で浸漬時間は15秒

に設定した。実施例1と全く同様にしてランニング試験を開始したが、初日の状態で現像不良のため非画像部の溶出が不完全で、ブラシロールが表面を擦過した際の線上のムラが版面上に発生したため試験を中止した。

【0049】以上の結果より、実施例1に見られるように、現像槽中での非画像部の溶出を行わずに水洗部において擦過除去することで、現像液の処理による劣化を防止し、長期のランニング使用においても安定して良好な製版画質および印刷性を与えることが明らかとなった。

【0050】実施例2および比較例3、4  
厚みが0.24mmである砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板をさらに70℃の硅酸ソーダ2.5%水溶液に1分間浸漬後水洗乾燥した支持体を使用し、実施例1で作成した塗布液を全く同様にして塗布、乾燥し、実施例と全く同様にしてネガ型の感光性平版印刷版を多数枚作成した。本実施例においては、実施例1における現像液(A)に代えて富士写真フィルム(株)製現像液、DN-3Cを使用し、これを水で1:1に希釈した現像液(B)を使用した以外は全く同様にして以下の処理を行った。

【0051】実施例2においては自動現像装置としてP-a880を使用し、比較例3および4においてはそれぞれPD-912-MおよびPS-900Vを使用して処理を行う以外は全く同様にして試験評価を行った。

【0052】実施例2においては処理開始直後から、現像槽中で感光層が溶出されるため、溶出した感光層成分による懸濁が認められた。処理開始40日目以降より若干のインキ乗りおよび耐刷性の低下が認められたが実用的にはほぼ問題ないレベルであった。また、画質評価においても網点再現レンジの低下が認められたが軽微な変化であり、製版物上の傷や残膜残りも発生しなかった。

【0053】

【表3】

# BEST AVAILABLE COPY

(9)

特開2002-278081

15

16

(実施例2についての印刷結果)

処理日	処理版数	現像液の状態	インキ乗り	耐刷性	地汚れ
(累計)					
1日	50	懸濁	5枚	10万枚	無し
10日	500	懸濁	5枚	10万枚	無し
20日	1000	懸濁	5枚	10万枚	無し
30日	1500	懸濁	5枚	10万枚	無し
40日	2000	懸濁	10枚	8万枚	無し
50日	2500	懸濁	15枚	8万枚	無し

10

【0054】

【表4】

(実施例2についての画質評価結果)

処理日	処理版数	網再現レンジ	細線の状態	傷	残闇残り
(累計)					
1日	50	1~99%	均一	無し	無し
10日	500	同上	同上	無し	無し
20日	1000	同上	同上	無し	無し
30日	1500	同上	同上	無し	無し
40日	2000	2~98%	同上	無し	無し
50日	2500	同上	同上	無し	無し

20

【0055】一方、比較例3においては、印刷評価は下記表5のような結果が得られたが、画質評価(表6)においては処理開始30日目より画像上に傷の発生が認められ、網点再現レンジも実施例2に比較して顕著に劣る

結果となった。

【0056】

【表5】

処理日	処理版数	現像液の状態	インキ乗り	耐刷性	地汚れ
(累計)					
1日	50	懸濁	5枚	5万枚	無し
10日	500	懸濁	5枚	5万枚	無し
20日	1000	懸濁	5枚	5万枚	無し
30日	1500	懸濁	10枚	5万枚	無し
40日	2000	懸濁	30枚	3万枚	有り
50日	2500	懸濁・スラッシュ	50枚	3万枚	有り

【0057】

【表6】

(比較例3についての画質評価結果)

処理日	処理版数	網再現レンジ	細線の状態	傷	残闇残り
(累計)					
1日	50	1~99%	均一	無し	無し
10日	500	同上	同上	無し	無し
20日	1000	2~98%	やや乱れる	無し	無し
30日	1500	同上	同上	発生	僅かに発生
40日	2000	5~95%	部分的に欠落	発生	有り
50日	2500	同上	同上	発生	有り

【0058】さらに、比較例4においては、印刷評価は下記表7のような結果が得られたが、画質評価(表8)においては処理開始30日目より画像上に傷の発生が認められ、網点再現レンジも実施例2に比較して顕著に劣

る結果となった。

【0059】

【表7】

(比較例4についての印刷結果)

処理日	処理版数 (累計)	現像液の状態	インキ乗り	耐刷性	地汚れ
1日	50	懸濁	5枚	5万枚	無し
10日	500	懸濁	5枚	5万枚	無し
20日	1000	懸濁	5枚	5万枚	無し
30日	1500	懸濁	15枚	5万枚	無し
40日	2000	懸濁	30枚	2万枚	有り
50日	2500	懸濁・スラッジ	50枚	1万枚	有り

【0060】

【表8】

(比較例4についての画質評価結果)

処理日	処理版数 (累計)	網再現レンジ	細線の状態	傷	残塵残り
1日	50	1~99%	均一	無し	無し
10日	500	同上	同上	無し	無し
20日	1000	2~98%	やや乱れる	無し	無し
30日	1500	同上	同上	発生	兆候
40日	2000	5~95%	部分的に欠落	発生	有り
50日	2500	同上	同上	発生	有り

【0061】以上の結果より、現像槽中で非画像部が溶解される場合においても、表面擦過が現像槽中で行われる場合に比較して、水洗部において擦過することで画像表面の傷の発生が防止され、良好な製版画質が安定して確保されることが明らかとなった。

【0062】

【発明の効果】本発明の現像方法によれば、ネガ型感光性平版印刷版を現像する場合において、画像品質に優れ、印刷時の地汚れの発生が無く、耐刷力に優れた印刷版を与える。